

プログラム名：超薄膜化・強靱化「しなやかなタフポリマー」の実現

PM名：伊藤 耕三

プロジェクト名：分子結合制御の新手法開発プロジェクト

委 託 研 究 開 発

実 施 状 況 報 告 書 (成 果)

平成 2 9 年 度

研究開発課題名：

低次元ナノ構造体の3次元ネットワークに基づく

新規エラストマー複合体の開発

研究開発機関名：

国立研究開発法人理化学研究所

研究開発責任者

相田 卓三

I 当該年度における計画と成果

1. 当該年度の担当研究開発課題の目標と計画

1) 高強度性と高速自己修復性を両立するポリチオ尿素の開発

前年度までの検討により、別目的で設計したポリチオ尿素が、高強度性と高速自己修復性を両立する興味深い高分子材料であることを見出した。水溶性ジアミンと 1,1'-チオカルボニルジイミダゾールとの重縮合に得られるポリチオ尿素（数平均分子量 9,500、平均繰り返し数 50、分子量分布 2.3）は、極めて高強度（ヤング率 1.4 GPa）であるにも関わらず、切断直後の断面は粘性に富み、切断面同士を接触させることにより、室温でも簡単に自己修復する。今年度、水素結合部位・リンカー部位の構造を系統的に変え、構造と物性の相関を探求することにより、メカニズム・分子設計指針を解明するとともに、実用化に向けたデータを揃える。

2) 新たなナノ構造体の探索、ならびに、これを内包した複合材料の開発

前年度の検討において、磁場配向した酸化チタンナノシートを内包するヒドロゲルの力学強度を非連続的に高める方法が偶然見つかった。すなわち、系内に含まれる余剰イオンを徹底的に除去するとともに、ナノシートに強く相互作用するポリマーを使った 3 次元ネットワークを使うことにより、ナノシートの垂直方向において、著しいタフ化が観察された。今年度、ナノシートやポリマーの組成を最適化し、さらに力学物性を向上させるとともに、各成分の濃度と力学物性との相関を精査することにより、タフ化のメカニズムの解明を目指す。

2. 当該年度の担当研究開発課題の進捗状況と成果

2-1 進捗状況

1) 高強度性と高速自己修復性を両立するポリチオ尿素の開発

水素結合部位をチオ尿素から尿素に変え、水素結合部位を連結するリンカー部位の構造を系統的に変えることで（酸素原子を炭素原子に置換え、エチレングリコールユニット数の変更）、自己修復性への影響を調べた。

2) 新たなナノ構造体の探索、ならびに、これを内包した複合材料の開発

脱イオン化した酸化チタンナノシートの水分散液にアクリルアミドおよび *N,N*-メチレンビスアクリルアミドを加え、磁場下にて光ラジカル重合することによりヒドロゲルを合成することとした。各成分の量を系統的に変え、得られるヒドロゲルの力学物性を比較することにより、最適の組成を調べた。また各成分の濃度と力学物性との相関を精査することにより、タフ化のメカニズムの解明を目指した。

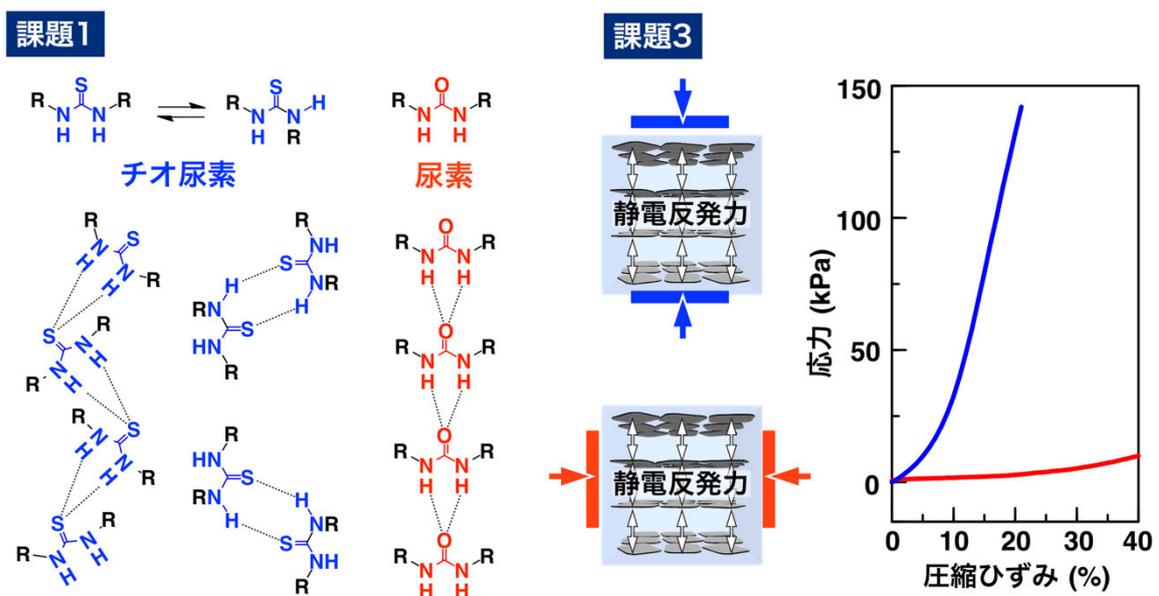
2-2 成果

1) 高強度性と高速自己修復性を両立するポリチオ尿素の開発

チオ尿素を尿素に置き換えたアナログ高分子は、同様に高強度であるものの自己修復効率が低いことから、チオ尿素の特殊な水素結合能（結晶性の低い、ジグザクのネットワークを形成する）が自己修復の鍵であることが明らかとなった（図1）。また、エチレングリコール3ユニットよりなるリンカー部位を、同じ原子数のアルキル直鎖、あるいはエチレングリコール2ユニットに置き換えたところ、前者は温度によらず自己修復せず、後者はガラス転移温度である63℃以上で自己修復した。以上から、リンカー部位と水素結合部位との相溶性を確保し、水素結合組み替えの活性化エネルギーを下げるのが自己修復の鍵であることが明らかとなった。

2) 新たなナノ構造体の探索、ならびに、これを内包した複合材料の開発

「2-1 進捗状況」に記載した手法により、異方性のヒドロゲルを合成した。その力学的性質をナノシートに垂直あるいは平行な方向について測定したところ、ナノシート添加量は全体の1%未満でしかないにも拘らず、顕著な力学的異方性が確認された。ナノシートに垂直な方向に圧縮した際の弾性率（1190 kPa）は、平行な方向に圧縮した際の弾性率（15 kPa）に比べ、80倍高くなる（図2）。また、ヒドロゲルの力学的異方性は、系内に含まれるイオンの濃度に強く依存し、過剰の塩を加えた場合には、力学的異方性は大幅に低下することが分かった。



(図1) チオ尿素と尿素のネットワーク構造に違い

(図2) ヒドロゲルの圧縮弾性率の異方性

2-3 新たな課題など

1) 高強度性と高速自己修復性を両立するポリチオ尿素の開発

民間企業などに試験サンプルを提供すべく、安価・大量に合成するルートの開発が必要である。また、修復速度の向上、修復温度の拡張、耐湿性の向上など、実用を意識した改良も必要である。

2) 新たなナノ構造体の探索、ならびに、これを内包した複合材料の開発

今回見出した材料設計指針を、不揮発な材料（エラストマーやエアロゲル）に拡張することにより、実用化に近づけていく必要がある。

3. アウトリーチ活動報告

異方性ヒドロゲルに関する成果の一部である「熱しても冷やしてもできる超分子ポリマー (*Nature Chemistry*, **9**, 1133 (2017))」についてプレスリリースを行い、1件の新聞報道があった。